Ueber die Bestimmung

von

Vanadinsäure

in Gegenwart anderer Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Theophil Fischer

aus Berlin.

Berlin 1894.

C. Feister'sche Buchdruckerei, Brunnenstr. 7.

Ueber die Bestimmung

von

Vanadinsäure

in Gegenwart anderer Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Theophil Fischer

aus Berlin.

Berlin 1894.

C. Feister'sche Buchdruckerei, Brunnenstr. 7.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0140

In neuerer Zeit hat man die Eigenthümlichkeit der Vanadinsäure, mit den meisten Säuren sog. complexe Säuren zu bilden, benutzt, um die Constitution dieser Verbindungen zu untersuchen. Der Frage, ob man es mit neuen charakteristischen Säuren oder isomorphen Mischungen zu thun habe, ist DITTE[1]) wohl zuerst näher getreten. Er gelangte durch die bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf die neutralen Ammonsalze anderer Säuren erhaltenen Resultate zu drei Gruppen von Verbindungen. In die erste Gruppe setzte er diejenigen Säuren, welche nach seinen analytischen Ergebnissen mit der Vanadinsäure eine neue complexe Säure bilden sollten (Phosphor-, Arsen-, Jod-, Wolfram- und Oxalsäure). Die zweite enthält diejenigen Säuren, deren Ammonsalze durch Vanadinsäure so zerlegt werden, dass isomorphe Mischungen eines meist dreifach sauren Ammonvanadats mit dem sauren Ammonsalz der betreffenden Säure entstehen (Schwefel-, Chrom-, Bor- und Essigsäure). In der dritten Gruppe befinden sich diejenigen Säuren, auf deren Ammonsalze Vanadinsäure in einer zur Aufklärung der obigen Frage beitragenden Richtung nicht einwirken soll (Salpeter-, Chlor-, Chlorwasserstoff- und Kohlensäure). Eingehende Untersuchungen über die Verbindungen der Vanadinsäure mit der Arsen-[2]), Phosphor-[3]), Molybdän-[4]) und

[1]) Comptes rend. 102, pag. 1019 sqq. und pag. 767.

[2]) FERNANDEZ, Dissert., Halle 1886. SCHMITZ-DUMONT, Dissert., Berlin 1891.

[3]) SZAMOTOLSKI, Dissert., Berlin 1890.

[4]) MILCH, Dissert., Berlin 1887.

Wolframsäure[5]) haben nun gezeigt, dass Ditte's Angaben sich nicht überall bestätigen. Es lässt sich dies dadurch erklären, dass die von Ditte angewendeten Methoden zur Trennung der Vanadinsäure von anderen Säuren sehr ungenau sind. Soweit daher diese Methoden nicht untersucht sind, können die mit ihrer Hülfe erlangten Resultate bei der Entscheidung einer so wichtigen Frage nicht in Betracht kommen. Aus diesem Grunde unternahm ich die folgende Arbeit: Eine Reihe von Versuchen über die Genauigkeit der analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure neben Chrom- und Wolframsäure.

I. Die Bestimmung der Vanadinsäure neben Chromsäure.

Angaben über die Verbindungen der Vanadinsäure und Chromsäure finden sich nur in den Arbeiten von Ditte[6]). Er erhielt nämlich bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf normales Ammoniumchromat ein Salz, dem er die Formel V_2O_5, CrO_3, $(NH_4)_2O$ gab, eine Verbindung, von welcher er behauptet, dass sie in wässriger Lösung beim Erwärmen sich zersetze. Nach meinen Untersuchungen aber erzielt man durch Einwirkung von Vanadinsäure auf die normalen Chromate der Alkalimetalle gerade in der Siedhitze Salze, die mehr Vanadinsäure enthalten müssen, als Ditte hier angiebt, zumal selbst die Bichromate noch Vanadinsäure aufzulösen im Stande sind. Ditte bediente sich zur Abscheidung der Vanadinsäure des Chlorammons nach der von Berzelius[7]) angegebenen und später von Hauer[8]) verbesserten Methode. Wie aber in neueren Arbeiten[9]) schon vielfach gezeigt worden ist, können nach jener Methode nur annähernd genaue Resultate erreicht werden.

[5]) Rosenheim, Dissert., Berlin 1888. Rothenbach, Dissert., Leipzig 1891. Friedheim, Ber. d. d. ch. Gesell. XXIII. 1505 sqq.

[6]) Compt. rend. 102, pag. 767.

[7]) Pogg. Ann. 22, pag. 54.

[8]) J. f. pr. Ch. 69, pag. 388.

[9]) Besonders: Holverscheit, Diss., Berlin 1890. St. 13 sqq.

Es liegt daher der Gedanke nahe, dass die von Ditte beschriebene Verbindung nicht die einzige ist, welche sich bei Behandlung eines Alkalichromats mit Vanadinsäure ergiebt. Dies wird um so wahrscheinlicher, wenn man bei der Aehnlichkeit der Chromsäure mit der Molybdänsäure und Wolframsäure die mannigfaltigen Verbindungen der letzteren mit der Vanadinsäure in Betracht zieht. Dass die Angaben Ditte's nicht diesen Thatsachen entsprechen, lässt sich nur durch die Ungenauigkeit der von ihm angewendeten analytischen Methoden erklären.

Von den zur Bestimmung der vorliegenden Verbindungen angegebenen Methoden brauchte ich die von Ditte benutzte Berzelius-Hauer'sche Methode einer nochmaligen Prüfung nicht zu unterziehen, denn ihre bereits von Roscoe[10]) nachgewiesene Unbrauchbarkeit ist in neueren Arbeiten[11]) durch analytische Belege bestätigt worden. Auch die von Philipp[12]) bei der Wolframsäure angegebene Methode: das mit schwefliger Säure reduzirte Oxyd mit ammoniakalischer Silberlösung zu oxydiren, hat sich bei der Vanadinsäure nach Szamotolski[13]) nicht bewährt, wenn man die Richtigkeit der Gleichung: $V_2O_4 + 2AgNO_3 + H_2O = V_2O_5 + Ag_2 + 2HNO_3$ voraussetzen will. Es blieb also nur noch das von Rose-Finkener[14]) erwähnte Verhalten der reduzirten Verbindungen beider Säuren gegen überschüssiges Schwefelammonium zu untersuchen. Bevor ich jedoch hierzu übergehe, möchte ich einige Angaben über die Darstellung der zu den folgenden Untersuchungen benutzten Lösungen von normalem Kaliummetavanadat und Kaliumchromat einschalten.

A. Darstellung von normalem Kaliummetavanadat.

Da das normale Ammoniummetavanadat in Wasser schwer löslich und auch leicht zersetzlich ist, so wurden bei den

[10]) Annal. d. Chem. Suppl. 8, pag. 101—102.
[11]) cf. Anm. 9.
[12]) Ber. d. chem. Gesell. XII. 2234.
[13]) Dissert., Berlin 1890, pag. 15—16.
[14]) Handbuch f. analyt. Ch. II, pag. 373.

folgenden Versuchen stets Lösungen von Kaliumvanadat angewendet. Zur Darstellung desselben wurde das Ammoniummetavanadat des Handels dreimal aus heissem Wasser unter Zusatz von Ammoniak umkrystallisirt, um Eisenoxyd und Thonerde zu entfernen. Das erhaltene, völlig weisse, das auffallende Licht schwach grünlich reflektirende Salz wurde dann in einer flachen Platinschale über drei Drahtnetzen so erhitzt, dass zwar alles Ammoniak entwich, die hellrothe Vanadinsäure aber nicht zum Schmelzen kam. Letztere wurde dann zur Oxydation niederer Oxyde des Vanadins mit Salpetersäure zu einem Brei angerührt und zur Vertreibung der Salpetersäure wiederum vorsichtig erhitzt. Zur Untersuchung auf eine Verunreinigung durch Phosphorsäure, wie sie von Roscoe[15]) festgestellt werden konnte, wurde ein Theil der erhaltenen Vanadinsäure in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure angesäuert. In dieser Lösung konnte selbst bei gelindem Erwärmen nach Zusatz des von Finkener angegebenen Molybdänsäuregemisches[16]) der charakteristische gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon nicht wahrgenommen werden. Dagegen liess sich in dem käuflichen Ammoniumvanadat auf diese Weise Phosphorsäure nachweisen. Es konnte also die von Roscoe[17]) gemachte Angabe bestätigt werden, dass rohes Ammoniumvanadat durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Phosphorsäure befreit wird. Zur Abscheidung geringer Mengen von Kieselsäure, welche nach Roscoe[18]) stets der Vanadinsäure beigemengt sind, wurde nicht der von Holverscheit[19]) eingeschlagene Weg, die erhaltene Vanadinsäure mit Flusssäure zu behandeln, gewählt, sondern die schwach geglühte Vanadinsäure in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Dann bleibt die Kieselsäure bei dem zum grössten Theile aus niederen Oxyden des Vanadins bestehenden Rückstande. Das Filtrat wurde eingedampft und zur Gewinnung der Vanadinsäure das oben erwähnte Verfahren

[15]) Annal. d. Chem. Suppl. 6, pag. 85.
[16]) Handbuch d. analyt. Ch. II, pag. 518.
[17]) Annal. d. Chem. Suppl. 6, pag. 85.
[18]) Annal. d. Chem. Suppl. 6, pag. 84—85.
[19]) Dissertation. Berlin 1890, pag. 6—7.

eingeschlagen. Die so erhaltene, völlig reine, hellroth gefärbte Vanadinsäure wurde nach der Angabe von Radau[20]) mit der molekularen Menge reinen Kaliumcarbonats[21]) in kleinen Antheilen geschmolzen, um ein Verstäuben zu verhindern, und die in Wasser gelöste Schmelze über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die kuglig gruppirten, kleinen weissen Krystalle wurden noch einmal umkrystallisirt, von der Mutterlauge durch Abschleudern möglichst befreit und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Zu ihrer Analyse wurde eine gewogene Menge in einer Porzellanschale in etwa 80 ccm Wasser gelöst und die Vanadinsäure mit reinem in angesäuertem Wasser gelöstem Quecksilberoxydulnitrat[22]) auf dem Wasserbade abgeschieden. Zur Neutralisation der Säure wurde frisch gefälltes Quecksilberoxyd[23]) hinzugesetzt und dann der gut zusammengeballte Niederschlag nach $^1/_2$ Stunde abfiltrirt. Das in einem Platintigel verbrannte Filter wurde mit dem Niederschlag 10 Minuten stark geglüht und gewogen. In dem Filtrat wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der filtrirten Flüssigkeit das Kali als Kaliumsulfat bestimmt.

Angewendete Substanz	Gefunden		
	V_2O_5 = % V_2O_5	K_2SO_4 = % K_2O	H_2O = % H_2O
0,7438	0,4330 = 58,21	0,4143 = 30,10	0,0865 = 11,63
0,9065	0,5280 = 58,24	0,5046 = 30,08	0,1055 = 11,64
0,6241	0,3632 = 58,20	0,3478 = 30,12	0,0730 = 11,70
0,6040	0,3514 = 58,18		
0,6322	0,3681 = 58,22		

[20]) Dissertation. Berlin 1888, pag. 5.

[21]) Reines Kaliumcarbonat wurde dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in die filtrirte gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat, welche sich in einer geräumigen luftleeren Flasche befand. Das ausgeschiedene Bicarbonat wurde durch Erhitzen auf 160—180° in normales Kaliumcarbonat übergeführt.

[22]) Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach saurer etwa 60° heisser Lösung gewonnen. Hinterliess beim Glühen keinen Rückstand.

[23]) Aus dem vorstehenden Salz nach Oxydation mit Salpetersäure durch Füllen mit reiner Kalilauge erhalten. War frei von Alkali.

Dieses Kaliumvanadat[24]) enthält demnach 58,21% Vanadinsäure als Mittelwerth dieser Analysen. Da nun zu den folgenden Versuchen eine Lösung angewendet wurde, die 10 g dieses Salzes im Liter enthielt, so enthielt 1 ccm dieser Lösung 5,821 mg Vanadinsäure.

B. Darstellung von normalem Kaliumchromat.

Aus später anzuführenden Gründen[25]) habe ich bei meinen Versuchen das normale Kaliumchromat, obwohl es schwieriger rein als das Bichromat erhalten werden kann, dem letzteren vorgezogen. Mehrmals umkrystallisirtes käufliches Kaliumbichromat wurde zur Entfernung geringer Mengen Schwefelsäure mit einer Lösung von Bariumchromat in Chromsäure versetzt.[26]) Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Bariumchromat bestand, zu Boden gesetzt, so dass die überstehende klare Flüssigkeit leicht durch Abgiessen gewonnen werden konnte. Letztere wurde dann zur Abscheidung des in der überschüssigen Chromsäure noch gelösten Bariumchromats mit reinem Kaliumcarbonat neutralisirt, wiederum nach längerem Stehen die klare Flüssigkeit von dem geringen Niederschlag abgegossen, stark eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die ersten Anschüsse enthielten meistens Bichromat. Die davon getrennte Lösung ergab die gelben Krystalle des Monochromats. Nach dreimaligem Umkrystallisiren liess sich Kohlensäure in ihnen nicht nachweisen.[27]) Ebenso wenig konnte in der salpetersauren Lösung der Krystalle durch Silbernitrat ein Niederschlag erhalten

[24]) Aus den Resultaten dieser Analysen berechnet sich für dieses Salz das Verhältniss $K_2O : V_2O_5 : H_2O = 3{,}19 : 3{,}19 : 6{,}47$. Es ist also das von Norblad (Bidrag till könnedomen om Vanadiums Amfidsalter) Upsala Universitets Arsskrift 1873) beschriebene Kaliummetavanadat $KVO_3 + 2\,H_2O$.

[25]) cf. pag. 21 sqq. dieser Arbeit.

[26]) Berlin, J. f. pr. Ch. 38, 145. Hayes, Sill. A. J. 20, 409.

[27]) Durch die Kohlensäure der Luft wird in den Lösungen des Monochromats, neben Bichromat, stets Kaliumcarbonat gebildet, von dem ein Theil sich in den zuletzt gebildeten Krystallen des Monochromats befindet. (Schweizer, J., f. pr. Ch. 65, pag. 173.)

werden. Selbst nach längerem Stehen trat derselbe nicht ein, so dass es nicht nöthig war, die von Schwefelsäure befreite Lösung des Bichromats mit Silberchromat zu digeriren, wie Hayes und Berlin[28]) dies vorschreiben. Bei der Analyse der erhaltenen Krystalle wurde die Chromsäure mit Quecksilberoxydulnitrat und das Kali als Kaliumsulfat in derselben Weise bestimmt, wie es beim Kaliumvanadat angegeben worden ist.[29])

Angewendete Substanz	Gefunden	
	$Cr_2O_3 = \%\ CrO_3$	$K_2SO_4 = \%\ K_2O$
0,7514	0,2944 = 51,50	0,6732 = 48,47
0,8028	0,3147 = 51,51	0,7187 = 48,43
0,6391	0,2504 = 51,49	
0,7426	0,2910 = 51,51	

Auch von diesem Kaliumchromat,[30]) welches nach diesen Analysen im Mittel 51,50 % Chromsäure enthält, wurden Lösungen verwendet, welche im Liter genau 10 g des Salzes enthielten, so dass 1 ccm der Lösung 5,150 mg Chromsäure entsprach.

1. Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure durch Schwefelammonium.

Wird eine neutrale Lösung von Kaliumvanadat mit überschüssigem gelben Schwefelammonium behandelt, so entsteht eine braunrothe Lösung, welche ein lösliches Sulfovanadat enthält. Dagegen verhält sich Alkalichromat gegen überschüssiges Schwefelammonium so, dass zunächst eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eintritt und letzteres dann vollständig als Chromoxydhydrat abgeschieden wird. Dieses ver-

[28]) cf. Anm. 26.

[29]) cf. pag. 9 dieser Arbeit.

[30]) Berechnet ergiebt sich der Gehalt an Chromsäure in normalem Kaliumchromat K_2CrO_4 zu 51,55 %, CrO_3, demnach um 0,05 % höher, als von mir gefunden.

schiedene Verhalten beider Säuren soll eine Trennung ermöglichen.[31]) Zur Prüfung dieser Angabe wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Gemisch von Kaliumvanadat und Kaliumchromat gelbes Schwefelammonium gefügt und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe war jedoch zu dunkel gefärbt, als dass er für reines Chromoxydhydrat gehalten werden konnte. In der That liess sich auch in der durch Chlorwasserstoffsäure bewirkten Lösung eine lebhafte Rothfärbung mit Wasserstoffsuperoxyd hervorbringen. Diese unvollkommene Trennung beruht wohl hauptsächlich darauf, dass das Sulfovanadat in Wasser ziemlich schwer löslich ist.[32]) Daher wurde bei den folgenden Versuchen das Schwefelammonium zu der Lösung der Alkaliverbindung der beiden Säuren auf siedendem Wasserbad hinzugesetzt und heiss filtrirt. Selbst dann konnte eine Abscheidung von schwarzrothen, nadelförmigen Krystallen eines Sulfovanadats nicht vermieden werden; auch durch längeres Sieden der Flüssigkeit war das Salz nicht völlig in Lösung zu bringen. Daher war auch stets das gewogene Chromoxyd durch Vanadinsäure verunreinigt. Eine der Behandlung mit Schwefelammonium vorausgehende Reduction der beiden Säuren durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol hatte keinen bemerkenswerthen Einfluss, so dass, wie die Resultate der folgenden Tabelle zeigen, eine Trennung der Chromsäure von der Vanadinsäure durch Schwefelammonium nicht zu erreichen ist.

	Angew. CrO_3	Angew. V_2O_5	Gefund. Cr_2O_3	entspr. CrO_3	An CrO_3 zu viel gefunden
1.	0,0515	0,29105	0,0501	0,0658	0,0143 = 27,77 %
2.	0,2575	0,0582	0,2115	0,2780	0,0205 = 7,96 %
3.	0,0515	0,29105	0,0534	0,0702	0,0187 = 36,31 %
4.	0,2575	0,0582	0,2083	0,2685	0,0110 = 4,27 %
5.	0,0515	0,29105	0,4640	0,0610	0,0095 = 18,45 %
6.	0,2575	0,0582	0,2012	0,2645	0,0070 = 2,72 %

[31]) Rose-Finkener, Handbuch f. analyt. Ch. II, pag. 373.
[32]) Szamotolski, Dissertation, Berlin 1890, pag. 12.

Bei 1 und 2 wurde auf dem Wasserbad mit Schwefelammon erwärmt, schnell filtrirt und der Niederschlag mit heissem Schwefelammonium ausgewaschen. Bei 3 und 4 wurden zuerst durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol beide Säuren reduzirt und dann heiss mit Schwefelammonium gefällt. 5 wurde zuerst wie 1 und 2 und 6 wie 3 und 4 behandelt. Die erhaltenen Niederschläge wurden dann vom Filter heruntergespritzt und mehrmals mit Schwefelammonium aufgekocht.

2. Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure in ihren Bleiverbindungen mit Kaliumcarbonat.

Berzelius[33]) hatte bei der Analyse von Mineralien, die Bleivanadat enthielten, gefunden, dass letzteres durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat nicht angegriffen wird. Szamotolski[34]) versuchte auf Grund dieser Angabe, die Vanadinsäure von der Phosphorsäure so zu trennen, dass er die Bleiverbindungen beider Säuren auf dem Wasserbade mit einer Lösung von Natriumcarbonat wiederholt eindampfte, dadurch das Bleiphosphat in lösliches Natriumphosphat und unlösliches Bleicarbonat zerlegte, den zurückbleibenden Niederschlag von Bleivanadat und Bleicarbonat abfiltrirte und im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesiamischung bestimmte. Er fand jedoch, dass diese Methode, wenigstens bei Anwendung grösserer Mengen von Phosphorsäure, nicht anwendbar sei. Dennoch lässt sich diese Methode, wie ich später zeigen werde[34a]), sehr gut für eine Trennung der Phosphorsäure und Vanadinsäure anwenden, wenn man Kaliumcarbonat an Stelle des in Wasser weniger löslichen und weniger energisch einwirkenden Natriumcarbonats anwendet. Da nun das in Wasser unlösliche Bleicarbonat sich gegen eine Lösung von Kaliumcarbonat ähnlich verhält, wie Bleiphosphat, so schien es möglich, Chromsäure und Vanadinsäure, nachdem sie in ihre Bleiverbindungen übergeführt waren, durch Kaliumcarbonat zu trennen.

---

[33]) Rose-Finkener, Handbuch II, pag. 367.
[34]) Dissertation, Berlin 1890, pag 19—20.
[34a]) cf. pag. 43—44 dieser Arbeit.

Um dies zu prüfen, untersuchte ich zunächst das Verhalten der Bleiverbindungen jeder der beiden Säuren gegen eine Lösung von Kaliumcarbonat.

a) Einwirkung einer Lösung von Kaliumcarbonat auf Bleichromat.

Ueber die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Bleichromat hat zuerst Brandenburg[35]) berichtet. Er führt an, dass Rothbleierz, welches er zur Darstellung von Chromsäure benutzte, vollständig durch kochendes Kaliumcarbonat zerlegt wird. Zur Prüfung dieser Angabe wurde frisch gefälltes Bleichromat mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung in einer Platinschale gekocht. Dabei verwandelt sich die gelbe Bleiverbindung in die basische rothe. Nachdem dieser rothe Rückstand abfiltrirt war, wurde das gelbe Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, die Chromsäure mit Alkohol zu Chromoxyd reduzirt und mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft. Es konnte jedoch nicht die geringste Trübung, von Bleisulfid herrührend, beobachtet werden.

Um die Zusammensetzung des auf dem Filter befindlichen rothen Niederschlags zu ermitteln, wurde nach dem Trocknen ein gewogener Theil in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei zugleich durch die reduzirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs aus der Chromsäure Chromoxyd gebildet wurde. Der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, möglichst vom Filter heruntergebracht, das letztere für sich verbrannt; dann mit Salpetersäure behandelt und schliesslich die Hauptmenge des Schwefelbleis durch Salpetersäure und Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt. Nachdem die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht war, wurde das bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Bleisulfat gewogen. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde mit Ammoniak neutralisirt, das Chromhydroxyd mit Schwefelammonium[36]) gefällt und nach dem Trocknen als Chromoxyd gewogen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

[35]) Scherer, nord. Annal. 3, pag. 64 sqq.

[36]) Bei Gegenwart von Chlorammon fällt durch Ammoniak allein das Chromhydroxyd nicht vollständig aus.

Angew. Substanz	Gefund. Cr_2O_3	entspr. CrO_3	%	Gefund. $PbSO_4$	entspr. $PbSO_4$	%	Summe in %
0,7598	0,1037	0,1363	= 17,94 %	0,8462	0,6225	= 81,93 %	99,87 %
0,6952	0,0952	0,1252	= 18,01 %	0,7732	0,5688	= 81,82 %	99,83 %
0,7218	0,1002	0,1317	= 18,25 %	0,8015	0,5896	= 81,68 %	99,87 %
		Mittel in %	= 18,07 %			81,81 %	
		Berechn. f. 2 PbO . CrO_3	= 18,37 %			81,63 %	

Diese Einwirkung von verdünntem Kaliumcarbonat ist also analog der von Lachaud und Lapierre[36a]) beschriebenen, welche Bleichromat mit verdünntem Aetzalkali behandelten. Nach ihnen entsteht das basische Salz nach der Gleichung $2\,PbCrO_4 + 2\,KOH = 2\,PbO\,.\,CrO_3 + K_2CrO_4 + H_2O$. Beim Kochen mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung entsteht ähnlich aus dem gelben Bleichromat das basische rothe Kaliumchromat und Kohlensäure: $2\,PbCrO_4 + K_2CO_3 = 2\,PbO,\,CrO_3 + K_2CrO_4 + CO_2$. Man hat jedoch wohl anzunehmen, dass zunächst neben Kaliumchromat Bleicarbonat entsteht nach der Gleichung $2\,PbCrO_4 + K_2CO_3 = PbCrO_4 + PbCO_3 + K_2CrO_4$. Dann wirken Bleichromat und Bleicarbonat so aufeinander ein, das basisches Bleichromat und Kohlensäure entstehen, eine Umsetzung, auf welche schon Dulong[37]) aufmerksam gemacht hat, und welche er zur Darstellung von rothem Bleichromat vorgeschlagen hat. Um festzustellen, ob wirklich Kohlensäure entweicht, wie es die Formel angiebt, wurde die Zersetzung einer getrockneten und gewogenen Menge Bleichromat mit der verdünnten Lösung des Kaliumcarbonats in dem Geisler'schen Apparat zur Kohlensäurebestimmung vorgenommen und die Zunahme des vorgelegten Kaliapparates bestimmt. Eine solche liess sich zwar nachweisen und damit auch das Entweichen von Kohlensäure feststellen, aber übereinstimmende Resultate liessen sich nicht erzielen. Offenbar war also eine mehr oder minder grössere Menge von Bleicarbonat dem Niederschlage beigemengt.

[36a]) Bull. Soc. Chim. 1891. 3 Sér. 6, pag. 230.

[37]) Schweigger. J. f. Chemie u. Physik V, pag. 384.

[38]) Angegeben von Finkener und von ihm beschrieben in den „Mittheilungen der königl. techn. Versuchsanst. 1889", pag. 156 sq.

Angewendetes Bleichromat	Gefundene Kohlensäure
1,4563	0,0042 = 0,29 %
1,5014	0,0029 = 0,19 %
2,0021	0,0070 = 0,35 %
2,0142	0,0097 = 0,48 %

Bei der qualitativen Untersuchung des durch Kochen mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung erhaltenen Niederschlages konnte in der That Kohlenräure nachgewiesen werden. Diesem Umstande ist es daher zuzuschreiben, dass die quantitativen Analysen dieses basischen Salzes[39]) unter sich geringe Abweichungen zeigen. Der geringe Fehlbetrag rührt dann von der nicht bestimmten Kohlensäure her.

Gegen eine konzentrirte Lösung von Kaliumcarbonat verhält sich das gelbe Bleichromat ähnlich, wie gegen eine konzentrirte Lösung von Aetzalkali. Ueber das Verhalten der letzteren geben Lachaud und Lapierre[40]) an, dass sie bei einem mehrere Minuten andauernden Kochen einer Kalilösung vom spec. Gew. 1,47 mit Bleichromat die ganze Chromsäure als Kaliverbindung in Lösung erhalten hätten, wogegen ein Rückstand von Bleioxyd[40]) geblieben wäre. Die Umsetzung nahm nach ihnen folgenden Verlauf:

$$Pb\,Cr\,O_4 + 2\,K\,O\,H = Pb\,O + K_2\,Cr\,O_4 + H_2\,O.$$

Kocht man nun Bleichromat mit einer konzentrirten Lösung von Kaliumcarbonat (etwa 2 g auf 30 ccm Wasser), so tritt in dem Augenblick, in welchem man die Alkalilösung dem feuchten Bleichromat zufügt, eine Rothfärbung ein, die allmählich blasser wird, bis etwa nach 20 Minuten ein völlig weisser Rückstand bleibt. Dieser wurde abfiltrirt und als Bleicarbonat erkannt. Die mit Aether überschichtete salpetersaure Lösung dieses Salzes ergab mit Wasserstoffsuperoxyd keine Blaufärbung des Aethers[41]), die auf Chrom-

[39]) cf. pag. 15 dieser Arbeit.
[40]) Bull. Soc. Chim. 1891. 3 Sér. 6, pag. 230.
[41]) Kobell, J. f. pr. Ch 83, pag. 194.

säure hingedeutet hätte. Damit war erwiesen, dass durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung gelbes Bleichromat völlig zersetzt werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des weissen Rückstandes wurde derselbe bei 60° C. getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht war. Dann wurde ein gewogener Theil mit Schwefelsäure eingedampft und als schwefelsaures Blei gewogen. Die Kohlensäurebestimmung wurde wieder im Geisler'schen Apparat vorgenommen und das Wasser in einem der Verbrennungsröhre vorgelegten Chlorcalciumrohr bestimmt.

Angew. Substanz	Gef. $PbSO_4$	% PbO	Gef. CO_2	% CO_2	Gef. H_2O	% H_2O	Summe %
1,0824	1,2744	86,61					
1,0028	1,1817	86,69					
1,0052			0,1174	11,68			
1,0106			0,1171	11,59			
2,0142					0,0434	2,15	
2,0015					0,0416	2,08	
Mittel	86,65			11,64		2,12	100,41[42]
$PbO : CO_2 : H_2O = 3$			:	2	:	1	
Berechnet für $3\,PbO,\ 2\,CO_2,\ H_2O$	86,32		:	11,36	:	2,32	100,00

Der den Analysen anhaftende Fehler liess vermuthen, dass geringe Mengen von Kaliumcarbonat in den Niederschlag hineingegangen waren. Um letzteren Uebelstand zu vermeiden, wurde das Bleicarbonat mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei allerdings eine Trübung des durchlaufenden Wassers nicht vermieden werden konnte. Die Untersuchung des so behandelten Bleicarbonats ergab:

[42]) Ein ebenso zusammengesetztes Bleicarbonat erhielt Spence beim Behandeln einer mit Bleioxyd gesättigten Kalilauge mit Kohlensäure. (Chem. News 14, 148.)

Angewandte Substanz	Gefunden $PbSO_4$	% PbO	Gefunden CO_2	% CO_2
1,0527	1,2271	85,81		
1,0806	1,2530	85,32		
1,0124			0,1220	12,05
1,0245			0,1246	12,16
Mittel		85,57		12,11
Berechnet für $3\,PbO,\ 2\,CO_2,\ H_2O$		86,32		11,36[43])

Das trübe Filtrat einer gewogenen Menge Bleicarbonat wurde eingedampft, das Blei als Bleisulfat abgeschieden und das Kali als Sulfat bestimmt.

Angewandte Substanz	Gefunden K_2SO_4	Berechnet K_2CO_3	% K_2CO_3	% K_2O	% CO_2
5,0146	0,0206	0,0164	0,33		
5,0023	0,0203	0,0161	0,32		
Mittel:			0,325	0,22	0,10

Zieht man nun diese Verunreinigung bei den vorstehenden Analysen des nicht ausgewaschenen Bleicarbonats in Betracht, so ist $PbO : CO_2 : H_2O = 86,35 : 11,54 : 2,12$ ein Resultat, welches mit dem für das Salz: $3\,PbO,\ 2\,CO_2,\ H_2O$ berechneten[44]) völlig übereinstimmt.

In der von dem Bleicarbonat abfiltrirten gelben Lösung hatte nun BRANDENBURG[45]) neben Chromsäure auch viel Bleioxyd feststellen können. Zur Prüfung dieser Angabe wurde eine bestimmte Menge Bleichromat mit Kaliumcarbonat zersetzt, das gelbe Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure und Alcohol behandelt und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das

[43]) Berechnet man das Wasser aus der Differenz, so verhält sich $PbO : CO^2 : H^2O = 85,57 : 12,11 : 2,32$ oder wie $0,38 : 0,27 : 0,13$ d. h. $PbO : CO^2 : H_2O = 3 : 2 : 1$. Das so erhaltene Carbonat entspricht also dem meist aus dem Bleiessig erhaltenen Bleiweiss.

[44]) Berechnet für $3\,PbO : 2\,CO^2 : H_2O = PbO : CO^2 : H_2O = 86,32 : 11,36 : 2,32$.

[45]) cf. Anm. 35.

abfiltrirte Schwefelblei wurde durch Salpetersäure und Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und gewogen.

	Angew. Substanz	Gefunden $PbSO_4$	% [45a]) PbO
1.	1,0543	0,1266	9,04
2.	1,0124	0,1049	7,62
3.	2,0043	0,2204	8,09

Um diesen grossen Gehalt an Bleioxyd zu erklären, hat man wohl anzunehmen, dass dem basischen Bleicarbonat Bleioxyd entzogen wird. Diese Annahme erklärt auch, dass beim längeren Erhitzen grössere Mengen von Bleioxyd gelöst werden.[46]) Mithin besteht kein Zusammenhang zwischen dem gelösten Bleioxyd und dem ausgeschiedenen Bleicarbonat. Karsten[47]) hat bei Versuchen über die Löslichkeit des Bleioxydes in Kalilauge gefunden, dass ersteres sich leicht auflöse. Nach einiger Zeit jedoch fällt ein weisser Niederschlag von Bleicarbonat aus. Karsten erklärt diesen Vorgang so, dass das Bleioxyd dem Kaliumcarbonat die Kohlensäure entziehe, man es also mit einer Auflösung von Bleicarbonat in Aetzalkali zu thun habe. Er gründet seine Behauptung darauf, dass beim Stehen an der Luft ein weisser Niederschlag von Bleicarbonat ausfalle. Lässt man nun das gelbe Filtrat ebenfalls längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich auch ein weisser Niederschlag von Bleicarbonat. Aber selbst nach 14 Tagen war noch Bleioxyd in der Lösung nachzuweisen.

Ein Versuch, durch Kohlensäure das Bleioxyd abzuscheiden, ergab nur einen geringen Niederschlag von Bleicarbonat. Selbst bei anhaltendem Durchleiten von Kohlensäure, wodurch sicher alles vorhandene Aetzalkali in Carbonat

45a) Bei 1 wurde noch 10 Min. nach beendeter Zersetzung des Bleichromats erhitzt; bei 2 und 3 nach beendeter Zersetzung mit dem Sieden aufgehört.

46) cf. die vorstehende Tabelle. Auch eine stärkere Kaliumcarbonatlösung löst eine grössere Menge Bleioxyd.

47) Scherer, Allg. J. d. Chemie V, pag. 280.

übergeführt wurde, konnte die Lösung nicht von Bleioxyd befreit werden, sondern enthielt immer noch merkliche Mengen desselben. Aus diesem Grunde ist wohl KARSTEN's Annahme nicht als richtig anzusehen. Vielmehr ist der Vorgang so zu erklären, dass durch das Alkalicarbonat basisches Bleicarbonat entsteht, letzteres einen Theil seines Bleioxydes an das Alkalicarbonat abgiebt, welches also Bleioxyd in Lösung erhält. Das letztere wird dann durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft zu Bleicarbonat und fällt als solches nieder. Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, dass Bleichromat unter vorübergehender Bildung von basischem Bleichromat völlig durch kochende concentrirte Kaliumcarbonatlösung in unlösliches, basisches Bleicarbonat und lösliches Kaliumchromat zerlegt wird, zugleich aber ein Theil des Bleioxydes in Lösung geht. Dieser Vorgang liesse sich durch folgende Formel ausdrücken:

$2\,PbCrO_4 + K_2CO_3 = PbO\,.\,PbCrO_4 + K_2CrO_4 + CO_2$ und

$2(PbO\,.\,PbCrO_4) + 2\,K_2CO_3 = 3\,PbO\,.\,2\,CO_2 + 2\,K_2CrO_4 + PbO$

gelöst in Kaliumcarbonat.

b. Einwirkung einer Lösung von Kaliumcarbonat auf Bleivanadat.

BERZELIUS[48]) hat bei seiner Bemerkung, dass Bleivanadat durch kochendes Kaliumcarbonat zersetzt wird, genauere Angaben über seine Versuchsbedingungen nicht gemacht. Da es nun hauptsächlich darauf ankam, das Verhalten des Bleivanadats gegen eine concentrirte Kaliumcarbonatlösung zu prüfen, so seien im Folgenden nur die hierauf bezüglichen Versuche angeführt.

Wenn man eine neutrale Lösung von Kaliumvanadat mit einer stark essigsauren Lösung von Bleiacetat vermischt und aufkocht, so entsteht ein orangegelber Niederschlag, der sich schlecht absetzt und schlecht filtriren lässt. Um das Durchlaufen möglichst zu verhindern, wusch ich mit Essigsäure haltigem Wasser schnell aus und analysirte das Produkt nach den später zu erwähnenden Methoden.

[48]) ROSE-FINKENER, Handbuch d. analyt. Chemie II, pag. 367.

	Angew. Substanz[48a])	Gefunden $PbSO_4$	% PbO	Gefunden V_2O_5	% V_2O_5
1.	1,0540	0,7631	53,26	0,4921	46,69
2.	1,0064	0,7111	51,98	0,4825	47,94
3.	1,0192	0,7075	51,07	0,4982	48,88
4.	1,0735	0,7204	49,37	0,5431	50,59
	Berechnet für $PbO . V_2O_5$:		55,00		45,00
	Berechnet für $PbO . 2V_2O_5$:		37,93		62,07

Man kann diesen Niederschlag daher als eine Verbindung von Bleimetavanadat mit dem von BERZELIUS[49]) beschriebenen sauren Metavanadat betrachten. Ferner lassen die vorstehenden Analysen erkennen, dass die Menge des sauren Vanadats mit der Menge der zugesetzten Essigsäure zunimmt[49a]). Kocht man in einer Platinschale diesen orangegelben Niederschlag längere Zeit mit einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung, säuert einen Theil des Filtrats mit Salpetersäure an und fügt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so erhält man eine intensive Rothfärbung[50]). Es ist offenbar ein Theil des Bleivanadats zerlegt worden. Dies liess sich auch schon äusserlich leicht erkennen; denn das orangegelbe Bleivanadat wurde beim Kochen allmählich heller, und es blieb schliesslich ein fast weisser Rückstand übrig, dessen Zusammensetzung ermittelt wurde.

Angew. Substanz	Gefunden $PbSO_4$	% PbO	Gefunden V_2O_5	% V_2O_5
0,7539	0,5632	54,96	0,3391	44,97
0,8042	0,6004	54,92	0,3620	45,01
Mittel		54,94		44,99
Berechnet für PbO,V_2O_4		55,00		45,00

48a) Die unter 1—4 analysirten Niederschläge sind bei wachsendem Essigsäuregehalt gefällt worden.

49) $PbO.2V_2O_5$. GMELIN-KRAUT. Handb. d. Ch. III. 1, pag. 278.

49a) DITTE, Compt. rend. 104, pag. 1707.

50) KOBELL. J. f. pract. Chem. 83, pag. 195 sqq.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass saures Bleivanadat durch kochendes Kaliumcarbonat unter Bildung von löslichem Kaliumvanadat in normales Bleivanadat übergeführt wird.

Um die Menge der gelösten Vanadinsäure zu bestimmen, wurden gewogene Mengen des vorher analysirten sauren Bleivanadats[51]) mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung gekocht, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzugefügt. Damit der geringe Niederschlag sich besser zu Boden setzte, wurde dann Alkalicarbonat hinzugefügt und aufgekocht. Das entstandene Bleicarbonat riss das suspendirte Bleivanadat mit sich zu Boden. In diesem Niederschlage wurde dann die Vanadinsäure titrimetrisch nach HOLVERSCHEIT[52]) bestimmt:

Angew. saures Bleivanadat	Gefunden[53]) cc. $Na_2S_2O_3$	Berechnet V_2O_5	% V_2O_5
0,7536	5,00	0,0229	3,04
0,7614	8,95	0,0409	5,38
1,0132	11,65	0,0715	7,06
1,0021	22,25	0,1016	10,13

Wenn man die hier gefundenen Resultate mit denen des sauren Bleivandanats vergleicht, so ergiebt die Rechnung, dass die Menge Vanadinsäure gelöst worden ist, welche in dem Niederschlag überflüssig war, um normales Bleivanadat zu bilden[54]).

[51]) Die Fällungsbedingungen waren dieselben, wie bei den Seite 21 analysirten Niederschlägen.

[52]) Dissertation 1890, pag. 48—49.

[53]) Das unterschwefligsaure Natron war mit reinem Jod eingestellt worden; es entsprach im Mittel von drei Versuchen 1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 6,3528 mg Jod.

[54]) Schon BERZELIUS hat beobachtet, dass das saure Bleimetavanadat, oder wie er es nennt, Bleimetavanadat mit Vanadinsäure, an kochendes kohlensaures Kali die Hälfte der Vanadinsäure abgiebt und Bleimetavanadat zurückbleibt, cf. Anmerk. 49. Zieht man die in vorstehender Tabelle angegebene Menge Vanadinsäure von der entsprechenden in Tabelle Seite 21 ab, berechnet dann Bleioxyd und den Rest der Vanadinsäure auf 100, so erhält man bei 1: 54,95 % PbO; 45,05 % V_2O_5; bei 2: 54,98 % PbO; 45,02 % V^2O^5. Es bleibt also Metavanadat übrig.

Fällt man dagegen das Bleivanadat aus der neutralen Lösung des Kaliumvanadats mit neutralem oder schwach angesäuertem Bleiacetat, so entsteht ein hellgelber, beim Kochen sich kaum verändernder Niederschlag. Behandelt man denselben nach dem Auswaschen mit Wasser, dem einige mg Ammoniumacetat hinzugesetzt sind, mit kochender Kaliumcarbonatlösung, so tritt eine sichtbare Veränderung nicht ein. Filtrirt man die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit ab, so bleibt dieselbe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd völlig farblos. In diesem Bleivanadat wurde vor und nach dem Kochen Bleioxyd und Vanadinsäure bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten.

1. Vor dem Behandeln mit Kaliumcarbonat:

Angew. Bleivanadat	Gefunden $PbSO_4$	% PbO	Gefunden V_2O_5	% V_2O_5
1,0122	0,7565	54,98	0,4554	44,99
1,0068	0,7522	54,96	0,4533	45,02
1,0810	0,8082	55,01	0,4861	44,97
Mittel		54,98		44,99
Berechnet für PbO, V_2O_5 :		55,00		45,00

2. Nach dem Behandeln mit Kaliumcarbonat:

Angew. Bleivanadat	Gefunden $PbSO_4$	% PbO	Gefunden V_2O_5	% V_2O_5
1,0521	0,7865	54,99	0,4732	44,98
1,0398	0,7771	54,98	0,4676	44,97
1,0076	0,7528	54,96	0,4534	45,00
Mittel		54,98		44,98
Mittel vor der Behandlung		54,98		44,99
Berechnet für PbO, V_2O_5		55,00		45,00

Aus diesen Analysen geht hervor, dass man beim Zufügen von Bleiacetat zu Kaliummetavanadat in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung normales Bleimetavanadat erhält,

und dass ein in neutraler oder schwach saurer Lösung entstandener Niederschlag von Bleimetavanadat von einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat nicht angegriffen wird. Die diesbezügliche Angabe von Berzelius[55]) wird hierdurch also bestätigt.

Um die bei der Untersuchung über das Verhalten des Bleivanadats und Bleichromats gegen Kaliumcarbonat erhaltenen Resultate für eine Trennung beider anwenden zu können, hielt ich es nicht für nöthig, durch Anführen der von mir gefundenen analytischen Ergebnisse die vollständige Fällung beider Säuren durch überschüssiges Bleiacetat nochmals zu bestätigen. Es sei nur angeführt, dass Fresenius[56]) die schon längst bekannte Methode, die Chromsäure mit Bleiacetat zu fällen, noch einmal geprüft hat. Nach seinen Beleganalysen wird selbst aus ganz verdünnten Chromaten die Chromsäure vollständig durch Bleiacetat gefällt.

In seiner klassischen Arbeit über das Vanadin hat Roscoe[57]) zuerst erkannt, dass Vanadinsäure durch Bleiacetat gefällt und so vollständig von den Alkalien getrennt werden kann. Er selbst sowohl, als auch Holverscheit[58]) nach ihm haben diese Thatsache durch eine Reihe von Analysen nachgewiesen.

Zur Trennung der Chromsäure und Vanadinsäure wird, wenn andere Bestandtheile nicht bestimmt werden sollen, die wässrige Lösung der beiden Säuren event. neutralisirt und siedend heiss mit einer Bleiacetatlösung versetzt. Der sehr voluminöse Niederschlag setzt sich bald zu Boden, wenn man einen geringen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzugefügt hat. Dann wird das Ganze auf dem Wasserbade bis auf etwa 30 ccm eingedampft. Die Flüssigkeit wird dann mit 2 g festem Kaliumcarbonat versetzt und bis zur Trockniss eingedampft, mit wenig heissem Wasser aufgenommen und zweckmässig durch ein auf einer Seite glattes Filter filtrirt, jedoch so, dass möglichst wenig von dem Niederschlage auf

[55]) cf. Anm. 48.
[56]) Anleitung zur quant. Analyse I, pag. 380.
[57]) Annal. d. Chemie. Suppl. 8, pag. 102.
[58]) Holverscheit. Dissertation. Berlin 1890, pag. 18 sqq.

das Filter kommt. Dann wird mit Wasser ausgewaschen und das auf dem Filter Haftende in die Schale zurückgespritzt, was sehr leicht geht, sobald man ein glattes Filter angewendet hat. Man verdünnt nun soweit, dass man etwa 10—15 ccm Flüssigkeit in der Schale hat, fügt von neuem 1 g Kaliumcarbonat hinzu und dampft wiederum ein, behandelt wie vorher und filtrirt. Ist der zurückbleibende Niederschlag völlig weiss[58a]), was fast immer der Fall ist, so ist ein nochmaliges Kochen mit Kaliumcarbonat nicht nothwendig. In diesem Falle bringt man den Niederschlag von Bleivanadat und Bleicarbonat mit kochender Kaliumcarbonatlösung ganz auf das Filter und wäscht ihn damit aus. In demselben wird nach einer der später anzuführenden Methoden die Vanadinsäure bestimmt.

Das gelbe Filtrat, welches neben Kaliumcarbonat und Bleioxyd alle Chromsäure enthält, wird vorsichtig, um einen Verlust zu vermeiden, mit Essigsäure angesäuert. Unter Entweichen von Kohlensäure bildet sich ein gelber Niederschlag von Bleichromat. Es wird dann in der Siedhitze noch so lange eine Lösung von Bleiacetat hinzugefügt, bis keine weitere Fällung erfolgt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt sind, ausgewaschen. Zur Bestimmung der Chromsäure wird ebenfalls nach einer der später anzuführenden Methoden verfahren. Auf diesem Wege wurden die folgenden Gemische analysirt:

Angew. V_2O_5	Angew. CrO_3	Gef.[59]) ccm $Na_2S_2O_3$	Berechn. V_2O_5	Fehler in mg	Gefund. Cr_2O_3	Berechn. CrO_3	Fehler in mg
0,0582	0,1030	9,13	0,0580	— 0,2	0,0781	0,1027	— 0,3
0,0582	0,2575	9,13	0,0580	— 0,2	0,1956	0,2571	— 0,4
0,2911	0,0515	45,80	0,2909	- 0,2	0,0393	0,0517	+ 0,2
0,1164	0,1030	18,30	0,1162	— 0,2	0,0785	0,1032	+ 0,2
0,1164	0,2575	18,30	0,1162	- 0,2	0,1958	0,2574	— 0,1

58a) Bei Gegenwart von Vanadinsäure lassen sich noch geringe Mengen von Chromsäure in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd durch Blaufärbung des übergeschichteten Aethers erkennen. (Werther. J. für pr. Chemie. 83, pag. 195.)

59) Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons entsprach im Mittel 1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 8,8388 mg Jod.

Da der Fehler hier nur 0,2 resp. 0,1 mg beträgt, so entspricht diese Methode den Anforderungen, die sie zur quantitativen Bestimmung beider Säuren geeignet machen.

Sollen ausser Chromsäure und Vanadinsäure auch die Alkalien bestimmt werden, so ist der Gang der Analyse ein ganz ähnlicher. Zunächst wird die wässrige Lösung der Alkaliverbindungen der beiden Säuren mit Bleiacetat auf dem Wasserbade gefällt. Da der Niederschlag sich schnell zusammenballt, kann die überstehende Flüssigkeit, welche die Alkalien an Essigsäure gebunden enthält, leicht abfiltrirt werden. Am besten wendet man wieder ein glattes Filter an und bringt möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter. Nachdem mit Wasser, dem man einige mg Ammoniumacetat hinzugesetzt hat, sowohl der Niederschlag, als auch das Filter ausgewaschen ist, wird das dem letzteren anhaftende Bleisalz in die Schale zurückgebracht und nun Vanadinsäure und Chromsäure, wie vorher[60]) angegeben, getrennt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Angew. V_2O_5	Angew. CrO_3	Angew. K_2O[61])	Gef. V_2O_5[62])	Fehler in mg	Gef. Cr_2O_3	Berechn. CrO_3	Fehler in mg	Gef. K_2SO_4	Berechn. K_2O	Fehler in mg
0,0582	0,1030	0,1279	0,0581	− 0,1	0,0784	0,0931	+ 0,1	0,2359	0,1275	− 0,4
0,0582	0,2575	0,2733	0,0580	− 0,2	0,1957	0,2573	− 0,2	0,5061	0,2735	+ 0,2
0,2911	0,0515	0,1990	0,2913	+ 0,2	0,3895	0,0512	− 0,3	0,3667	0,1982	− 0,8
0,1164	0,1030	0,1571	0,1160	− 0,4	0,0785	0,1032	+ 0,2	0,2909	0,1572	+ 0,1
0,1164	0,2575	0,3025	0,1166	+ 0,2	0,1961	0,2578	+ 0,3	0,5597	0,3025	0,0
Fehler im Mittel				− 0,05			+ 0,02			− 0,15

Da man nun durch Schmelzen mit Alkalicarbonat fast sämmtliche Verbindungen der Vanadinsäure und Chromsäure in Alkaliverbindungen überführen kann, so ist in der vorstehenden Methode ein Weg zur genauen Analyse dieser Verbindungen gefunden.

[60]) cf. S. 24 sqq. dieser Arbeit.

[61]) Die Menge des angewendeten Kalis ist aus den S. 9 und 11 angeführten Analysen des Kaliumvanadats und -chromats berechnet worden.

[62]) Die Vanadinsäure ist hier direkt nach Lösen des Bleivanadats in Salpetersäure und Abscheiden des Bleisulfats erhalten.

C. Bestimmungen der Chromsäure und Vanadinsäure in ihren Bleiverbindungen.

1. Bleichromat.

Zur Bestimmung der Chromsäure im Bleichromat sind verschiedene Vorschriften veröffentlicht worden. Rose[63]) giebt an, dass man das Bleichromat mit Salzsäure und Alkohol behandeln und das abgeschiedene Bleichlorid nach Zusatz der sechsfachen Menge Alkohol abfiltriren soll. In dem grünen Filtrat ist dann nach Entfernung des Alkohols das Chromoxyd mit Ammoniak als Chromhydroxyd[64]) zu fällen und nach dem Glühen als Chromoxyd zu wägen. Nach seiner Angabe wurde reines Kaliumchromat auf dem Wasserbade mit Bleiacetat gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und, um ein Durchlaufen zu verhindern, mit Essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Dann wurde er soweit als möglich in eine Schale gebracht, das dem Filter Anhaftende mit warmer Salzsäure herabgelöst und das Ganze mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme behandelt. Nach dem Zusatz der sechsfachen Menge Alkohol wurde nach einiger Zeit das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltrirt und durch Erwärmen die grüne Lösung von dem Alkohol befreit. Dann wurde das Chromoxyd mit Ammoniak und Schwefelammonium als Chromhydroxyd gefällt und das geglühte Chromoxyd gewogen:

Angewandt K_2CrO_4	Enthaltend CrO_3	Gefunden Cr_2O_3	Berechnet CrO_3	Fehler
100 ccm	0,5150	0,3925	0,5159	+ 0,9
100 ccm	0,5150	0,3923	0,5157	+ 0,7
100 ccm	0,5150	0,3928	0,5163	+ 1,3
100 ccm	0,5150	0,3921	0,5154	+ 0,4
100 ccm	0,5150	0,3919	0,5152	+ 0,2
		Fehler im Mittel		+ 0,7

[63]) Handbuch II, pag. 155 und 374.

[64]) Besser geschieht die Fällung des Chromhydroxyds durch Schwefelammonium, da bei Gegenwart von vielem Salmiak die Fällung durch Ammoniak nicht vollständig ist.

Der den Analysen anhaftende Fehler lässt sich wohl dadurch erklären, dass geringe Mengen von Bleichlorid in der abfiltrirten Chromoxydlösung noch vorhanden gewesen sind. Daher habe ich auch diese Methode bei den vorstehenden Analysen nicht angewendet. Eine einfachere und schnellere Bestimmung der Chromsäure erreicht man nach Rose[65]) durch Kochen des Bleichromats mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung. Bei der Prüfung dieser Methode wurde das wie vorher durch Fällen von Kaliumchromat mit Bleiacetat erhaltene gelbe Bleichromat sorgfältig getrocknet, um alle Essigsäure zu entfernen. Dann wurde der Niederschlag möglichst vom Filter herunter in das Kölbchen des Bunsen'schen Destillationsapparates gebracht. Das dem Filter noch anhaftende Bleichromat[66]) wird dann mit verdünnter Salzsäure hinzugelöst, das Kölbchen mit concentrirter chlorfreier Salzsäure zu $^2/_3$ angefüllt und zum Sieden erhitzt. Nachdem man etwa 5 Minuten im Sieden erhalten hat, kann man sicher sein, dass alle Chromsäure in Chromoxyd verwandelt und das entwickelte Chlor in die vorgelegte Jodkaliumlösung übergegangen ist. In letzterer wurde nach dem Abkühlen das freigewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

	Angewandt K_2CrO_4 ccm	Enthaltend CrO_3	Gefund. ccm $Na_2S_2O_3$	Berechnet CrO_3	Fehler in mg
1.	20 ccm	0,1030	61,90	0,1031	+ 0,1
2.	20 ccm	0,1030	61,85	0,1030	0,0
3.	20 ccm	0,1030	61,85	0,1030	0,0
4.	20 ccm	0,1030	61,85	0,1030	0,0
5	20 ccm	0,1030	61,90	0,1031	+ 0,1
			Fehler im Mittel		0,04

1 ccm der angewendeten Natronlösung entsprach 6,3221 mg Jod oder 1,6657 mg Chromsäure. Bei 1—3 ist die Chrom-

[65]) Rose-Finkener. Handbuch d. analyt. Chemie II, 272—273.

[66]) Wenn man ein glattes Filter genommen hat, lässt sich fast alles leicht durch einen Platindraht ablösen. Ausserdem wird der störende Einfluss mitgerissener Filterfasern vermieden

säure nur mit Salzsäure, bei 3 - 4 noch unter Zusatz von Bromkalium reduzirt worden. Beide Methoden geben demnach genaue Resultate.

Um das Trocknen des Bleivanadats zu vermeiden, kann man zur Bestimmung der Chromsäure in Bleichromat auch folgenden Weg einschlagen. Das Bleichromat wird in Salpetersäure gelöst und bis fast zur Trockniss eingedampft. Dann wird wässerige schweflige Säure hinzugesetzt und soweit eingedampft, bis der Geruch der schwefligen Säure verschwunden und alle Chromsäure in Chromoxyd verwandelt ist. Nachdem das Blei als Bleisulfat abgeschieden ist, wird aus der grünen Lösung das Chromhydroxyd mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und als Chromoxyd gewogen.

Angew. ccm K_2CrO_4	Enthaltend Cr_2O_3	Gefunden Cr_2O_3	Entsprechend CrO_3	Fehler in mg
100 ccm	0,5150	0,3918	0,5151	+ 0,1
100 ccm	0,5150	0,3916	0,5148	— 0,2
100 ccm	0,5150	0,3916	0,5148	— 0,2
100 ccm	0,5150	0,3918	0,5151	+ 0,1
100 ccm	0,5150	0,3915	0,5147	— 0,1
		Fehler im Mittel		— 0,1

Diesen Weg zur Bestimmung der Chromsäure habe ich bei vorstehenden Analysen angewendet.

2. Bleivanadat.

Ueber die Bestimmung der Vanadinsäure im Bleivanadat hat Roscoe in seiner Arbeit über das Vanadin[67]) zuerst berichtet. Jedoch wurde seine Angabe, nur einen aliquoten Theil des gefällten Bleivanadats zur Bestimmung der Vanadinsäure zu nehmen, von Holverscheit[68]) umgangen. Letzterer führt dagegen an, dass das aus schwach essigsaurer Lösung gefällte dunkel orangegelbe Bleivanadat bei längerem Stehen Farbenveränderung zeigt, indem besonders bei grösseren Mengen

[67]) Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Suppl. 8, pag. 102.
[68]) Dissertation. Berlin 1890, pag. 18.

des Niederschlags der letztere oben völlig weiss geworden sei, während er im Innern noch seine orangegelbe Farbe behalten habe. Er schliesst daraus, dass der Niederschlag nicht homogen[69]), dass es also auch nicht statthaft sei, aus dem Vanadingehalt eines aliquoten Theils einen Schluss auf die Zusammensetzung des ganzen Niederschlages zu ziehen. Obwohl ich schon vorher gezeigt habe, dass bei geeigneter Fällung der Vanadate stets ein homogenes Präparat erhalten werden kann, zog ich doch die von Holverscheit gegebene Modification der Methode vor, um das lästige Trocknen des Niederschlages übergehen zu können. Demnach wurde die neutrale Vanadinlösung mit Bleiacetat in der Siedhitze gefällt und der erhaltene Niederschlag mit Wasser, dem einige mg Ammoniumacetat hinzugefügt waren, ausgewaschen. Dann wurde der Niederschlag in eine Schale gespritzt und das am Filter Anhaftende mit warmer verdünnter Salpetersäure hinzugelöst. Ohne dass eine Abscheidung von Vanadinsäure hätte bemerkt werden können, erreichte ich dann durch Salpetersäure eine vollständige Lösung. Aus derselben kann bei Beobachtung der von Holverscheit[69]) angegebenen Vorsichtsmassregeln das Blei vollständig durch Schwefelsäure abgeschieden werden.

Wenn man nämlich die über dem Bleisulfat stehende Lösung auf dem Wasserbade soweit eingedampft hat, dass ihr Volumen sich nicht mehr verringert, und dann auf dem Finkener'schen Stativ erhitzt, so darf man nicht die Schwefelsäure bis nahe zur Trockniss verdampfen, weil dann Vanadinsäure in den Niederschlag von Bleisulfat hineingehen würde. Nach dem Erhitzen wird Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Stehen wird filtrirt. In dem rein weissen Niederschlag von Bleisulfat liess sich durch Wasserstoffsuperoxyd Vanadinsäure nicht nachweisen.

Dem Uebelstande, dass das Bleisulfat bei zu weit fortgesetztem Abdampfen der Schwefelsäure leicht Vanadinsäure aufnimmt, lässt sich, wie ich gefunden habe, leicht abhelfen.

[69]) Dissertation, Berlin 1890, pag. 19.

Die Lösung des Bleivanadats in Salpetersäure wird fast zur Trockniss eingedampft und der Rückstand unter Umrühren auf dem Wasserbade mit wässriger schwefliger Säure versetzt. Dadurch tritt eine sofortige Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinoxyd ein, welches sich mit der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure zu Vanadinsulfat vereinigt. Erst nach dem Zusatz von Schwefelsäure tritt eine allmälige Fällung des Bleisulfates ein. Man concentrirt nun die blaue Flüssigkeit und verjagt die überschüssige Schwefelsäure. Auch wenn der Niederschlag fast trocken geworden ist, lässt sich beim Erwärmen des Rückstandes mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade alles Vanadin in Lösung erhalten. Der abfiltrirte weisse Niederschlag von Bleisulfat ergab keine Rothfärbung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Filtrat wurde eingedampft, und die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig im Platintiegel abgeraucht. Bei Rothglühhitze gehen dann die letzten Spuren von Schwefelsäure fort[70]), während zugleich eine Oxydation des Vanadinoxyds zu Vanadinsäure vor sich geht, die als solche gewogen wird.

Noch ein anderer Weg zur Abscheidung des Bleis ist von Holverscheit[71]) angegeben worden. Er schreibt vor, die salpetersaure Lösung des Beivanadats möglichst weit einzudampfen, mit einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen und aus der warmen Lösung das Blei als Bleisulfid mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das abgeschiedene Bleisulfid ballt sich dabei mit dem durch Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinoxyd entstandenem Schwefel zusammen und lässt sich leicht abfiltriren. Das blaue Filtrat wird eingedampft, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und mit concentrirter Salpetersäure versetzt und zur Trockniss gebracht. Das zurückbleibende rothgelbe Hydrat der Säure löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung im Platintiegel eingedampft, hinterlässt nach dem Glühen und Schmelzen beim Erkalten das charakteristische krystallisirende Anhydrid der Vanadinsäure, welches gewogen wird. Diese Methode verlangt jedoch, dass möglichst

[70]) Münzing, Dissertation Berlin 1889. Die Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure.

[71]) Dissertation, Berlin 1890, pag. 21—22.

wenig Salpetersäure in der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Lösung sei, um eine schon durch die Vanadinsäure veranlasste starke Ausscheidung von Schwefel zu verhindern. Letzterer bewirkt dann ein fortwährend trübes Durchlaufen beim Filtriren. Ferner muss die nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs zurückbleibende blaue Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt werden und möglichst zweimal damit behandelt werden, damit bei dem Glühen ein Verlust durch Verflüchtigung von Vanadinchlorid vermieden werde. Daher sind die beiden ersten Methoden wohl vorzuziehen. In der folgenden Tabelle sind die nach vorstehenden Methoden erhaltenen Resultate angeführt.

	Angew. ccm $K_2O, V_2O_5 + 2H_2O$	Enthaltend V_2O_5	Gefunden V_2O_5	Fehler in mg
1.	100 ccm	0,5821	0,5823	+ 0,2
2.	100 ccm	0,5821	0,5827	+ 0,6
3.	100 ccm	0,5821	0,5826	+ 0,5
4.	100 ccm	0,5821	0,5820	0,1
5.	100 ccm	0,5821	0,5819	— 0,2
6.	100 ccm	0,5821	0,5823	+ 0,2
7.	100 ccm	0,5821	0,5818	— 0,3
8.	100 ccm	0,5821	0,5816	— 0,5
9.	100 ccm	0,5821	0,5820	— 0,1

Bei 1 — 3 ist das Bleivanadat durch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt worden; bei 4—6 durch Salpetersäure und schweflige Säure; bei 7—9 durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff.

Ein schnelles Verfahren zur Ermittelung der Vanadinsäure auf titrimetrischem Wege ist ebenfalls von Holverscheit angegeben worden[72]). Dies Verfahren ist im Wesentlichen nur eine Verbesserung der von Gibbs[73]) angegebenen Methode, welche er bei Gelegenheit einer Bestimmung von Vanadinsäure neben Wolframsäure anführt. Er glaubte nämlich,

[72]) Dissertation. Berlin 1890, pag. 48 sqq.
[73]) Americ. chem. J. VII, pag. 379—380.

dass das beim Kochen eines Vanadats mit concentrirter Salzsäure entwickelte Chlor, in Jodkaliumlösung aufgefangen, soviel Jod freimache, als einer Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinoxyd (V_2O_4) entspricht. Aber schon Czudnowicz[74]) zeigte, dass Gibbs Annahme, Salzsäure und Vanadinsäure setzen sich nach der Formel um:

$$V_2O_5 + 6\,HCl = 2\,VOCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O$$

eine falsche sei, dass vielmehr die Reduktion der Vanadinsäure nicht so weit gehe. Auch ein anderes bestimmtes Oxyd des Vanadins könne nicht entstehen, da bei der Filtration des freien Jods mit unterschwefligsaurem Natron stets schwankende Resultate erreicht werden.

Holverscheit[75]) hat diese Angaben von Czudnowicz durch analytische Belege bestätigt. Deshalb führe ich die von mir erhaltenen Resultate, durch welche ich zu demselben Ergebniss gekommen bin, wie Holverscheit, nicht an. Es gelang aber in der kräftiger wirkenden Bromwasserstoffsäure das Mittel zu finden, welches die in obiger Formel ausgedrückte Reaction bewirkt. In den 75 ccm fassenden Kolben des Bunsen'schen Destillationsaparates wurde das aus einer bekannten Menge von Kaliumvanadat erhaltene Bleivanadat nach dem Trocknen gebracht, vorher jedoch möglichst die grösseren Stücke mit einem Platindraht zerdrückt. Das dem Filter Anhaftende konnte mit verdünnter warmer Salzsäure leicht in den Kolben gebracht werden. In denselben kamen dann noch einige Krystalle von Bromkalium. Nachdem dann das Kölbchen bis zur Hälfte mit concentrirter chlorfreier Salzsäure angefüllt war, wurde zum Sieden erhitzt und das entwickelte Gas in die mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage geleitet. Schon beim Zufügen der Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Brom dunkelbraun. Beim Sieden tritt dann eine lebhafte Bromentwickelung ein, indem zugleich die Lösung in dem Kölbchen grün wird. Allmälig hört die Bromentwickelung auf und nach einem etwa 2 — 3 Minuten an-

[74]) Pogg. Anm. 120 pag. 17.
[75]) Dissertation, Berlin 1890, pag. 47 cf. Rosenheim Dissertation, Berlin 1888, pag. 14.

dauernden Sieden ist die Flüssigkeit vollständig blau gefärbt[76]). Bei der Filtration des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron ergiebt sich:

	Angew. ccm $K_2O . V_2O_5$	Enthaltend V_2O_5	Gefunden ccm $Na_2S_2O_3$	Berechnet V_2O_5	Fehler in mg
1.	50 ccm	0,2911	63,20	0,2909	— 0,2
2.	50 ccm	0,2911	63,15	0,2907	— 0,4
3.	50 ccm	0,2911	63,30	0,2914	+ 0,3
4.	50 ccm	0,2911	63,10	0,2905	— 0,6
5.	50 ccm	0,2911	63,20	0,2909	— 0,2
6.	50 ccm	0,2911	63,35	0,2916	+ 0,5
			Fehler im Mittel		— 0,1

1 ccm der angewendeten Lösung von unterschwefligsaurem Natron entsprach 6,4051 mg Jod. Aus den vorstehenden Analysen geht hervor, dass diese titrimetrische Bestimmung der Vanadinsäure den besten gewichtsanalytischen an die Seite zu stellen ist.

II. Die Bestimmung der Vanadinsäure neben der Wolframsäure.

Ueber die Verbindungen der Vanadinsäure und Wolframsäure haben neben Rammelsberg[77]) und Ditte[78]) zuerst Gibbs[79]) ausführlichere Mittheilungen gemacht, welche später von Rosenheim,[80]) Friedheim[81]) und Rothenbach[82]) fortgesetzt und vervollständigt wurden. Bei diesen Untersuchungen stellte

[76]) Salzsäure allein giebt stets eine blaugrüne Färbung, während bei Gegenwart von Bromkalium man die reine Blaufärbung wie durch schweflige Säure erhält.

[77]) Deutsche Chem. Gesell. Berlin 1868, pag 161.

[78]) Compt. rend. 102, pag 1021.

[79]) Americ. Chem. J. V., pag. 378.

[80]) Dissertation, Berlin 1888.

[81]) Deutsch. Chem. Gesell. Berlin 1890, pag. 1505.

[82]) Dissertation, Leipzig 1891.

es sich nun heraus, dass es ausserordentlich schwierig sei, eine für die hier vorliegenden, sehr complicirt zusammengesetzten Verbindungen genügend genaue Methode zur Trennung beider Säuren zu finden. Vielmehr begnügten sich die meisten Forscher damit, die Vanadinsäure auf irgend eine Weise titrimetrisch zu bestimmen, dann aus einer neuen Menge Substanz durch Quecksilberoxydulnitrat beide Säuren auszufällen, den Niederschlag bis zur Vertreibung des Quecksilbers zu glühen, von dem so erhaltenen Gewichte beider Säuren die berechnete Menge Vanadinsäure abzuziehen, und so durch Differenz die Wolframsäure zu bestimmen. Auf diese Weise verfuhren Gibbs, Rosenheim und Rothenbach. Der erstere bestimmte den Gehalt an Vanadinsäure durch Kochen mit Salzsäure und Einleiten des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung. Er ging dabei von der Voraussetzung aus, dass Vanadinsäure auf diese Weise zu Vanadinoxyd (V_2O_4) reduzirt wurde. Es ist jedoch von verschiedener Seite nachgewiesen worden, dass diese Voraussetzung falsch ist, mithin seine Methode keine Berücksichtigung verdient[83]). Rosenheim[84]) benutzte zur titrimetrischen Bestimmung der Vanadinsäure die bereits von Gibbs angegebene Methode: die zu analysirende Substanz nach ihrer Lösung mit Phosphorsäure zu versetzen und dann in schwefelsaurer Lösung mit schwefliger Säure die Vanadinsäure zu Vanadinoxyd (V_2O_4) in der Siedhitze zu reduziren. Der Ueberschuss der schwefligen Säure wird durch Kohlensäure, welche man durchleitet, aus der Flüssigkeit entfernt und durch Titration mit Kaliumpermanganat der Vanadinsäure bestimmt. Es entsprechen dann zwei Moleküle Kaliumpermangat fünf Molekülen Vanadinsäure. Rothenbach wendete bei seinen Analysen zur Bestimmung der Vanadinsäure ausser der vorstehenden die zuerst von Holverscheit[85]) angegebene Methode mit geringen Aenderungen an. Nach Rothenbach[86]) verfährt man in folgender Weise: das zu analysirende Gemisch beider Säuren wird nach Zusatz

[83]) Holverscheit, Dissertation, Berlin 1890, pag. 45.
[84]) Dissertation, Berlin 1888, pag. 18 sqq.
[85]) Dissertation, Berlin 1890, pag. 60.
[86]) Dissertation, Leipzig 1891, pag. 96 sqq.

von Phosphorsäure und Bromkalium in dem Kölbchen des Bunsen'schen Apparates mit Salzsäure gekocht und das sich entwickelnde Brom in eine Vorlage mit Jodkaliumlösung geleitet. Durch Titration mit Natriumhyposulfit wird dann das freie Jod und daraus die Vanadinsäure bestimmt. Die beiden letzten Methoden haben, wie jede indirekte Analyse, den Nachtheil, dass der Fehler bei einer falschen Bestimmung der Vanadinsäure sich auch auf die Wolframsäure überträgt. Es ist dies gerade bei den hier vorliegenden höchst complicirt zusammengesetzten Verbindungen [87]) ein um so grösserer Uebelstand, da ja wohl ersichtlich ist, dass leicht verschiedene Verhältnisse beider Säuren berechnet werden können, Vanadinsäure z. B. zu niedrig und die Wolframsäure zu hoch gefunden wird. So ist Rothenbach zweifelhaft, ob seine bei einem Ammonsalze erhaltenen Resultate das Verhältniss der Vanadinsäure zur Wolframsäure 30:7 oder 9:2 angeben [88]). Ferner ist der Methode, die durch schweflige Säure reduzirte Vanadinsäure mit Kaliumpermanganat zu titriren, der Vorwurf gemacht worden, dass der Endpunkt der Reaction nur nach längerer Uebung bestimmt werden kann [89]).

Aus diesem Grunde konnten die vorstehenden Methoden nur solange ihren Werth behalten, als eine direkte Trennung der Vanadinsäure und Wolframsäure noch nicht bekannt war. Da die letztere Voraussetzung, wie in den folgenden Angaben gezeigt wird, erfüllt ist, so schien es mir nicht mehr wünschenswerth, über die geringere oder grössere Genauigkeit dieser indirekten Methoden nochmals Versuche anzustellen.

Die erste Angabe über eine direkte Trennung der Vanadinsäure rührt von Gibbs [90]) her. Er verwendet zur Abscheidung der Vanadinsäure eine concentrirte Chlorammoniumlösung nach der von Berzelius angeführten, später von Hauer verbesserten Methode [91]). Auf die Unvollständigkeit dieser Ab-

[87]) cf. Rothenbach, Dissertation Leipzig 1891, pag. 69.
[88]) Dissertation, Leipzig 1891, pag. 61.
[89]) Dissertation, Leipzig 1891, pag. 91 und Friedheim, Bericht der Deutsch. Chem. Gesell. 1890, pag. 353.
[90]) Americ. Chem. J. V, pag 378.
[91]) cf. Anmerk. 7 u. 8 dieser Arbeit.

scheidung ist, wie ich bereits im ersten Theile dieser Arbeit angeführt habe[92]), schon vielfach hingewiesen worden. Daher ist diese Methode zur Trennung beider Säuren für den vorliegenden Zweck völlig unbrauchbar. Ausser Gibbs hat nur Friedheim[93]) eine direkte Trennung beider Säuren aufgefunden. Nach ihm soll man in folgender Weise verfahren: Nachdem auf dem Wasserbade aus der concentrirten Lösung des zu analysirenden Salzes beide Säuren mit Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd[93a]) gefällt worden waren, wurde der Niederschlag durch ein glattes Filter filtrirt, und mit ganz verdünnter Quecksilberoxydulnitratlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann in die Schale zurückgespritzt, bis zur Breiconsistens eingedampft und mit Salzsäure vom sp. Gew. 1,19 digerirt. Zu der erhaltenen blauen Lösung setzt man viel Wasser und fügt dann den auf dem Filter zurückgebliebenen Rest mit heisser Salzsäure hinzu. Nach dem Filtriren wird der feuchte Niederschlag in einem Porzellantiegel bei 120° getrocknet, geglüht und als Wolframsäure gewogen. Aus dem Filtrat wird nach dem Erwärmen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und in einem Platintiegel gespült. Nach dem Eindampfen wird der Tiegel zuerst bei 120° getrocknet und dann geglüht. Nach dem Wägen wird die geschmolzene Vanadinsäure mit schwefliger Säure als Vanadinsulfat in Lösung gebracht und die noch zurückbleibende Wolframsäure abfiltrirt und gewogen. Die zurückbleibende Vanadinlösung kann noch einmal zur Bestimmung der Vanadinsäure, wie vorher, behandelt werden.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate ergaben folgendes:

---

92) cf. pag. 6 u. 7 dieser Arbeit.
93) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1890, pag. 353 sqq.
93a) Schreibler, J. f. pr. Ch. 83, pag. 280.

Angew. WO_3	Angew. V_2O_5	Gefunden WO_3	Fehler in mg	Gefunden V_2O_5	Fehler in mg
0,7102	0,0582	0,7074	+ 2,8	0,0589	+ 0,7
0,3551	0,2911	0,3539	— 1,2	0,2920	+ 0,9
0,1420	0,2911	0,1412	— 0,8	0,2918	+ 0,7
0,1420	0,1164	0,1409	— 1,1	0,1170	+ 0,6
0,0710	0,5821	0,0701	— 0,9	0,5824	+ 0,3
		Fehler im Mittel	— 1,36		+ 0,6

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass bei der Bestimmung der Wolframsäure ein Verlust eingetreten sein muss. Dies konnte aber nur stattgefunden haben, wenn das durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Quecksilbersulfid noch Wolframsäure mechanisch eingeschlossen hat, eine Annahme, die um so wahrscheinlicher erschien, da ja die saure Vanadinlösung stets ziemliche Mengen Wolframsäure gelöst enthielt. Es wurden daher die Quecksilbersulfidniederschläge getrocknet, vorsichtig zur Vertreibung des Quecksilbers geglüht und der Rückstand gewogen. Dass dieser Rückstand wirklich Wolframsäure war, ergab schon seine gelbliche Färbung. Da aber bei den geringen Mengen eine Täuschung wohl möglich schien, mehrmals auch eine grüne Färbung erhalten wurde, so wurde der Rückstand in einigen Tropfen Kalilauge gelöst und mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die entstandene Blaufärbung bewiess, dass man es in der That mit Wolframsäure und nicht etwa mit Verunreinigungen der angewandten Reagentien zu thun hatte. Versuche, die Wolframsäure durch grössere Mengen Wasser aus der salzsauren Lösung vollständiger abzuscheiden, gelangen nicht, weil die schleimige Wolframsäure sich schwer absetzte und beim Filtriren durchlief. Eine Verminderung der anzuwendenden Salzsäure erwies sich ebenfalls als unvortheilhaft, weil die zurückbleibende Wolframsäure stets bräunlich gefärbt erhalten wurde und Wasserstoffsuperoxyd ein lebhafte Rothfärbung hervorbrachte. Schon Rothenbach ist durch diese Uebelstände bewogen worden, bei seiner Arbeit die von Friedheim gegebene Vorschrift zur Trennung beider Säuren nicht zu berücksichtigen[94]).

[94]) cf. Rosenheim. Ber. d. d. Ch. Gesell. 1890, pag. 3210.

Aus den vorstehenden Gründen ist also zu schliessen, dass die von Friedheim angegebene Methode zur Trennung der Vanadinsäure und Wolframsäure einen Anspruch auf grössere Genauigkeit als die indirekten Methoden nicht machen kann. Es erschien daher wünschenswerth, auch für die Wolframsäure und Vanadinsäure eine neue Methode zu ihrer Trennung aufzusuchen. Dies ist mir in der That dadurch gelungen, dass ich die von mir für die Trennung der Chromsäure und Vanadinsäure angegebene Vorschrift auch auf die Wolframsäure anzuwenden versuchte.

Trennung der Vanadinsäure und Wolframsäure in ihren Bleisalzen durch Kaliumcarbonat.

Zu allen Bestimmungen der Wolframsäuren in Gegenwart von Vanadinsäure wurde normales Kaliumwolframiat angewendet. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde nach der von Zettnow[95]) angegebenen Methode verfahren. Reine Wolframsäure[96]) wurde mit gleichen Molekülen reinen Kaliumcarbonats[97]) in einem 150 g des Gemisches fassenden Platintiegel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde schnell zerkleinert und über gebranntem Kalk aufbewahrt[98]). Bei den folgenden Versuchen wurden genau 10 g des erhaltenen Produktes in einem Liter Wasser gelöst. In gewogenen Mengen des Salzes wurde die Wolframsäure durch Fällen mit Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd bestimmt. In dem Filtrat wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Kali als Kaliumsulfat bestimmt.

[95]) Pogg. Annal. 80, pag. 240.

[96]) Reine Wolframsäure wurde nach der von Friedheim gegebenen Vorschrift dargestellt. (Zeitsch. f. anorg. Ch. I, pag. 76 sqq.)

[97]) cf. Anm. 21 dieser Arbeit.

[98]) Die Schmelze zieht an der Luft begierig Wasser an, und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver.

Angew. Substanz	Gefunden WO_3	% WO_3	Gefunden K_2SO_4	% K_2O
1,0136	0,7210	71,09	0,5424	28,92
1,0079	0,7155	70,99	0,5394	28,95
1,0531	0,7481	71,04	0,5636	28,89
Mittel		71,02		28,92
Berechnet für K_2WO_4		71,02		28,98

1 ccm der verwendeten Kaliumwolframiatlösung enthält aslo 7,102 mg Wolframsäure.

Ueber das Verhalten eines normalen Alkaliwolframiates gegen ein lösliches Bleisalz hat zuerst ANTHON[99]) nähere Angaben gemacht. Nach ihm entsteht beim Mischen der Lösungen beider Salze normales wasserfreies Bleiwolframiat. Ein auf diese Weise dargestellter Niederschlag wurde mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung längere Zeit gekocht, ohne dass eine sichtbare Veränderung stattfand. In der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit jedoch liess sich Wolframsäure sowohl beim Ansäuern mit Salpetersäure, als auch durch Zink und Salzsäure nachweisen. Es hatte also schon durch das Kaliumcarbonat eine theilweise Zersetzung des Bleiwolframiats stattgefunden. Konstante Resultate für die in Lösung gegangene Wolframsäure, auch bei unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchen, konnte ich nicht erhalten. Dann wurde normales Bleiwolframiat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat in einer Platinschale 15 Minuten gekocht. Schon beim Kochen liess sich erkennen, dass eine weiter gehende Zersetzung des Bleisalzes stattgefunden hatte; denn der anfangs bedeutende Niederschlag war bis auf geringe Menge verschwunden. Nachdem der ungelöste Theil abfiltrirt und noch einmal mit concentrirter Kaliumcarbonotlösung bis zur Trockniss eingedampft war, wurde mit Wasser aufgenommen und der zurückbleibende Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Er löste sich vollständig unter lebhaftem Brausen in Essigsäure, ein Zeichen, dass Bleiwolframiat nicht mehr in ihm enthalten war. Dann wurde eine grössere

[99]) Journal f. pr. Chem. IX, pag. 342.

Menge dieses Niederschlages (etwa 2,5 g) in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockniss gebracht. Nach dem Wiederaufnehmen mit Salpetersäure blieb eine wägbare Menge von Wolframsäure nicht zurück. Der durch die Behandlung des Bleiwolframiats mit Kaliumcarbonat erhaltene weisse Niederschlag war also Bleicarbonat[100]). Dann bestimmte ich in der abfiltrirten stark alkalischen Flüssigkeit die Wolframsäure, indem ich mit Salpetersäure ansäuerte und auf dem Wasserbade zur Trockniss brachte. Nach dem Erhitzen über freier Flamme wurde mit Salpetersäure aufgenommen und die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt und gewogen.

Angew. ccm	Enthaltend WO_3	Gefunden WO_3	Fehler in mg
100	0,7102	0,7096	— 0,6
50	0,3551	0,3554	+ 0,3
50	0,3551	0,3549	— 0,2
25	0,1420	0,1418	— 0,2

Aus diesen Versuchen folgt einerseits, dass aus normalem Kaliumwolframiat alle Wolframsäure durch Bleiacetat gefällt wird, wie auch Zettnow[101]) und Anthon[102]) nachgewiesen haben; andrerseits, dass aus normalem Bleiwolframiat durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung die ganze Wolframsäure als lösliches Kaliumwolframiat herausgezogen wird, während Bleicarbonat ungelöst zurückbleibt. Im ersten Theile dieser Arbeit hatte ich gezeigt[103]), dass normales Bleivanadat durch eine concentrirte kochende Kaliumcarbonatlösung nicht angegriffen wird. Da nun aus Bleiwolframiat unter denselben Bedingungen alle Wolframsäure herausgelöst wird, so ergiebt sich für die Trennung beider Säuren folgender Weg:

[100]) Dieses zurückbleibende Beicarbonat habe ich nicht näher untersucht; es ist aber wohl anzunehmen, dass es auch $3\,PbO\,.\,2\,CO_2\,.\,H_2O$ ist. cf. S. 17 sqq. dieser Arbeit.

[101]) Pogg. Annal. 80, pag. 25 sqq. Zettnow wendet sogar eine Bleiacetatlösung zur Titration der Wolframsäure an.

[102]) Journ. f. pr. Chem. IX, pag. 343.

[103]) cf. Seite 20 sqq. dieser Arbeit.

Zu der im Wasser gelösten, in einer Platinschale befindlichen Verbindung beider Säuren wird tropfenweise Alkali hinzugefügt, bis die Rothfärbung verschwindet. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung wird allmählich Bleiacetat hinzugesetzt, bis der anfangs voluminöse Niederschlag sich zusammengeballt hat. Wenn man bis auf 30 ccm Flüssigkeit concentrirt hat, werden 2 g Kaliumcarbonat hinzugesetzt, aufgekocht und zur Trockniss gebracht. Nach dem Zufügen von 30 ccm Wasser lässt sich die überstehende Flüssigkeit leicht von dem am Boden liegenden schweren Niederschlag trennen. Der Rückstand wird noch einmal mit 20 ccm Wasser und 1 g Kaliumcarbonat wie vorher behandelt. Dann wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit einer heissen Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen. In dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage wird nach einer der vorher angegebenen Methoden die Vanadinsäure bestimmt. Das klare Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und dann die Wolframsäure, wie vorstehend erwähnt, abgeschieden. Auf diese Weise wurden folgende Gemische von Vanadin- und Wolframsäure analysirt:

Angew. WO_3	Angew. V_2O_5	Gefunden WO_3	Fehler in mg	Gefunden V_2O_5	Fehler in mg
0,7102	0,0582	0,7108	+ 0,6	0,0582	0,0
0,3551	0,2911	0,3554	+ 0,3	0,2909	— 0,2
0,1420	0,2911	0,1422	+ 0,2	0,2908	— 0,3
0,1420	0,1164	0,1418	— 0,2	0,1165	+ 0,1
0,0710	0,5821	0,0716	+ 0,6	0,5818	— 0,3
Fehler im Mittel			+ 0,3		— 0,1

Die Tabelle zeigt, dass die Methode gute Resultate liefert.

Sollen neben Vanadinsäure und Wolframsäure noch Alkalien bestimmt werden, so werden zunächst beide Säuren aus der wässrigen Lösung des betreffenden Salzes durch Bleiacetat gefällt. Letzteres wird dann wie vorher behandelt, während im Filtrat das Alkali in Sulfat übergeführt und so gewogen wird.

Die Vanadinsäure lässt sich durch Kaliumcarbonat nicht nur von der Chromsäure und Wolframsäure, sondern auch von fast allen übrigen Säuren trennen.[104]) Zum Beweis dafür führe ich in der folgenden Tabelle die Resultate an, die ich bei der Analyse verschiedener Gemische von Vanadinsäure mit Phosphorsäure und Arsensäure erhalten habe. Den Titer der angewendeten Lösungen von Dinatriumphosphat[105]) und Dinatriumarseniat[106]) habe ich dadurch bestimmt, dass ich je 50 ccm der Lösung nach der von FINKENER gegebenen Vorschrift mit Magnesiamischung behandelte und den Niederschlag als Magnesiumpyrophosphat resp. -arseniat wog.

Angew. V_2O_5	Angew. P_2O_5	Gefunden V_2O_5	Fehler in mg	Gefunden $Mg_2P_2O_7$ [107])	Entspr. P_2O_5	Fehler in mg
0,0582	0,1986	0,0584	+ 0,2	0,2972	0,1983	— 0,3
0,0582	0,2979	0,0580	— 0,2	0,4458	0,2975	— 0,4
0,1164	0,0993	0,1162	+ 0,2	0,1490	0,0994	+ 0,1
0,1164	0,1986	0,1166	+ 0,2	0,2970	0,1982	— 0,4
0,2911	0,0199	0,2915	+ 0,4	0,0295	0,0195	— 0,3
Fehler im Mittel			+ 0,16			— 0,26

Je 50 ccm der angewendeten Phosphatlösung ergaben bei drei Versuchen: 0,1488; 0,1492 und 0,1485 g Magnesiumpyrophosphat. Im Mittel ist also 1 ccm = 1,986 mg Phosphorsäure.

---

[104]) Auch die hier nicht angeführte Molybdänsäure gehört dazu.

[105]) Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des käuflichen Dinatriumphosphat erhalten.

[106]) Glasige arsenige Säure wurde in einem etwa 1 l fassenden Rundkolben im Wasserbade mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 oxydirt. Nach vollendeter Oxydation wurde die im Rundkolben befindliche Flüssigkeit so lange eingedampft, bis alle Salpetersäure entwichen war. Die zurückbleibende Arsensäure wurde dann verdünnt und mit Natriumcarbonat neutralisirt, welches durch Erhitzen bei 180° aus Natriumbicarbonat erhalten wurde.

Angew. V_2O_5	Angew. As_2O_5	Gefunden V_2O_5	Fehler in mg	Gefunden $Mg_2As_2O_7$ [107]	Entspr. As_2O_5	Fehler in mg
0,0582	0,1435	0,0586	+ 0,4	0,1875	0,1434	— 0,1
0,0582	0,2870	0,0582	+ 0,0	0,3754	0,2870	0,0
0,1164	0,1435	0,1162	— 0,2	0,1878	0,1436	+ 0,1
0,1164	0,2870	0,1166	+ 0,2	0,3750	0,2867	— 0,2
0,2911	0,0718	0,2909	— 0,2	0,0937	0,0716	— 0,3
Fehler im Mittel			+ 0,04			— 0,1

Je 50 ccm der angewendeten Arseniatlösung ergaben bei drei Versuchen: 0,1877; 0,1873; 0,1881 g Magnesiumpyroarseniat. Im Mittel ist also 1 ccm = 2,870 mg Arsensäure.

Durch die vorstehende Arbeit ist es also gelungen, eine Methode zu finden, welche es ermöglicht, aus Gemischen der Vanadinsäure mit anderen Säuren die einzelnen Componenten mit genügender Sicherheit zu bestimmen. Von Wichtigkeit war mir dies für die Analyse einer bis jetzt noch nicht beschriebenen Verbindung von Vanadinsäure, deren Ammonsalz, schwarzroth gefärbt, ziemlich grosse wohl ausgebildete Krystalle liefert.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Königl. geologischen Landesanstalt und Bergakademie ausgeführt.

[107] Die stark alkalischen Filtrate von Bleivanadat, welche die Phosphorsäure und Arsensäure enthielten, wurden mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiacetat versetzt. In den ausgeschiedenen Niederschlägen wurden die Säuren nach Finkener's Angabe bestimmt. (Rose-Finkener, Handb. d. a. Ch. 536 u. 410.)